

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | |
|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 275/03, A01N 43/80 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/42689 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1998 (01.10.98) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01434</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. März 1998 (12.03.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 12 409.7 25. März 1997 (25.03.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): UHR, Hermann [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 12, D-47800 Krefeld (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D-42799 Leichlingen (DE). WACHTLER, Peter [DE/DE]; Morgengraben 4, D-51061 Köln (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | |
| <p>(54) Title: 3-ALKOXY ISOTHIAZOLES</p> <p>(54) Bezeichnung: 3-ALKOXYISOTHIAZOLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel 3-alkoxy isothiazoles, their application as microbicides and methods for the production thereof.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue 3-Alkoxyisothiazole, ihre Verwendung als Mikrobizide und Verfahren zu ihrer Herstellung.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

WO 98/42689

- 1 -

PCT/EP98/01434

3-Alkoxyisothiazole

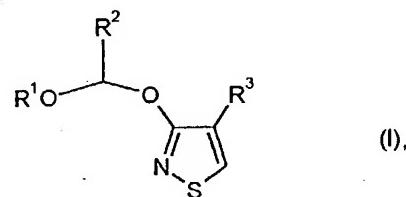
Die Erfindung betrifft neue 3-Alkoxyisothiazole, ihre Verwendung als Mikrobizide und Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

Es sind bereits 3-Alkoxyisothiazole bekannt, die eine biozide Wirkung haben (US-PA 3 957 808, US-PA 5 384 326). Ihre Wirkbreite und -tiefe erreicht jedoch nicht das geforderte Niveau, oder die Verbindungen sind nicht ausreichend hydrolysestabil, was sie zum breiten Einsatz in Materialschutzmitteln nur beschränkt einsetzbar macht.

10

Es wurden nun neue 3-Alkoxyisothiazole der allgemeinen Formel (I) gefunden,



15

in welcher

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

R² für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Phenyl steht und

20

R³ für Wasserstoff oder Halogen steht.

25

Außerdem wurde gefunden, daß die neuen 3-Alkoxyisothiazole der Formel (I) eine den Stand der Technik überragende Wirkung aufweisen und sehr hydrolysestabil sind, was sie für den Einsatz in Materialschutzmitteln besonders geeignet macht.

Des Weiteren wurden neue Verfahren zur Herstellung von 3-Alkoxyisothiazolen der allgemeinen Formel (I) gefunden.

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 2 -

Die neuen und erfindungsgemäßen 3-Alkoxyisothiazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

- R¹ für geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 ist 10 Kohlenstoffatomen, 5 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (Alkoxy)-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl oder Aryl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano,
- R² für geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 ist 10 Kohlenstoffatomen, 20 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (Alkoxy)-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl oder Aryl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano, oder

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 3 -

für Aryl steht,

welches gegebenenfalls ein- bis fünffach substituiert ist durch Halogen,
Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlen-
5 stoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 8 Kohlen-
stoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
Alkylthio mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 8
10 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenato-
men, Amino, Monoalkylamino mit geradkettigen oder verzweigten Alkyl-
resten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dialkylamino mit gleichen oder ver-
schiedenen, geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit je 1 bis 6 Koh-
lenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy,
15 Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy,
Nitro oder Cyano, und

R³ für Halogen oder Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher
20 R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder
geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,
welche jeweils gegebenfalls ein- bis vierfach gleich oder verschieden
25 substituiert sind durch Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder
Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio
mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,
Acyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 5
30 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 4 -

Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano,

5

R² für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,

10

Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,

15

Acyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano, oder für

20

für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Amino, Monoalkylamino mit Alkylresten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl

25

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 5 -

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, und

R³ für Chlor, Brom oder Wasserstoff steht.

5

Vorzugsweise steht R¹ für Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, s-, i- und t-Butyl, Allyl und Propargyl, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind und durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy oder Methylthio, insbesondere steht R¹ für Methyl, Ethyl oder n-Propyl.

10

R³ steht vorzugsweise für Chlor und insbesondere für Wasserstoff.

15

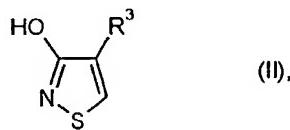
R² steht vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methoxycarbonyl, Ethylcarbonyl, Cyano oder Phenyl. R² steht desweiteren vorzugsweise für Phenyl. Phenyl in den oben angegebenen Bedeutungen ist gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.

20

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Vorzugsbereiche ersetzt.

25

Es wurde außerdem gefunden, daß man die 3-Alkoxyisothiazole erhält, wenn man Hydroxyisothiazole der allgemeinen Formel (II),

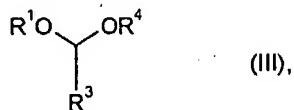


WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 6 -

wobei R³ die oben angegebene Bedeutung hat, entweder mit Verbindungen der Formel (III)



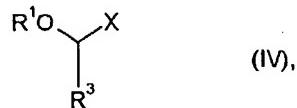
5

wobei R¹ und R³ die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁴ unabhängig dieselbe Bedeutung haben kann wie R¹, bevorzugt aber identisch mit R¹ ist, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren umsetzt,

10

oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),



15 wobei R¹ und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben und X für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls in Gegenwart säurebindender Mittel umsetzt.

Bei der Reaktion von Hydroxyisothiazolen der Formel (II) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III) können die Reaktionstemperaturen in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 150°C. Die Umsetzungen können gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel kommen alle Lösungsmittel in Frage, die mit den Edukten nicht reagieren. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Chloroform, Methylenchlorid, Ether wie z.B. Methyl-tert.-butylether, Nitrile wie Acetonitril, Ketone wie z.B. Aceton, sowie DMSO oder DMF.

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 7 -

Das Verhältnis der Edukte kann in einem breiten Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man in äquimolaren Mengen von (II) und (III) oder setzt (III) in bis zu 10-fachem Überschuß ein.

5 Als Katalysatoren kommen alle Katalysatoren infrage, die die Umacetalisierung fördern. Im allgemeinen werden Säuren oder Lewissäuren verwendet. Bevorzugt verwendet man anorganische Säuren wie HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Lewissäuren wie AlCl₃, ZnCl₂, TiCl₄.

10

Bei der Reaktion der Hydroxyisothiazole der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (IV) können die Reaktionstemperaturen in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen -10°C und +80°C.

15

Gegebenenfalls können die Umsetzungen in Gegenwart von Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel kommen alle Lösungsmittel in Frage, die mit den Edukten nicht reagieren können. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Chloroform, Methylenchlorid, Ether wie z.B. Methyl-tert.-butylether, Nitrile wie Acetonitril, Ketone wie Aceton, sowie DMSO oder DMF.

Die Reaktionen werden gegebenenfalls in Gegenwart von Säurebindemitteln durchgeführt werden, hierbei können alle üblichen säurebindenden Mittel verwendet werden.

25 Hierzu gehören vorzugsweise tertiäre Amine wie Triethylamin und Pyridin; Alkalihydroxide wie Natrium- und Kaliumhydroxid und Alkalicarbonate und Hydrogencarbonate wie Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

Die Hydroxyisothiazole der Formel (II) sind bekannt und lassen sich nach Literaturvorschriften (z.B. Crow et al., J. Org. Chem. 30, 2660 (1965)) herstellen.

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 8 -

Die Verbindungen der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach literaturbekannten Methoden (z.B. W. Kantlehner et al., Just. Leisip Ann. Chemie 1974, 690) herstellen.

- 5 Die Verbindungen der Formel (IV) sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach Literaturvorschriften herstellen (z.B. McLeod, J.K., Tetrahedron. 23, 2095 (1967); Pihlaja, Kalevi et al., Acta Chem. Scand. Ser. B. 40, 196 (1986)).

10 Die Wirkstoffe der Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe der Formel (I) sind zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen geeignet.

15 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

30 Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 9 -

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- Alternaria, wie Alternaria tenuis,
- Aspergillus, wie Aspergillus niger,
- 5 Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
- Coniophora, wie Coniophora puetana,
- Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
- Penicillium, wie Penicillium glaucum,
- 10 Polyporus, wie Polyporus versicolor,
- Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
- Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
- Trichoderma, wie Trichoderma viride,
- Escherichia, wie Escherichia coli,
- Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
- 15 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen bzw. Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole,

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 10 -

Chlorethylen, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quartz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie 15 Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Ligninsulfatblaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocya-

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 11 -

ninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formel (I) bzw.
5 die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen
10 können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:
15

Triazole wie:

Azaconazole, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Diclobutrazole, Difenoconazole, Diniconazole, Epoxyconazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Furconazole, Hexaconazole, Imibenconazole, Ipconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, (\pm)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon,
20 Triadimenol, Triapenthalol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;
25

Imidazole wie:

Clotrimazole, Bifonazole, Climbazole, Econazole, Fenapamil, Imazalil,
30 Isoconazole, Ketoconazole, Lombazole, Miconazole, Pefurazoate, Prochloraz,

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 12 -

Triflumizole, Thiazolcar 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Pyridine und Pyrimidine wie:

5 Ancymidol, Buthiobate, Fenarimol, Nuarimol, Triamirol ;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

10 Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclofluramid, Fenfuram, Flutani, Furcarbanil, Furmecyclox, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

15

Sulfenamide wie:

Dichlorfluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

20

Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie:

25 Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

30

WO 98/42689**PCT/EP98/01434**

- 13 -

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

Benzamide wie:

- 5 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide, Tecloftalam;

Borverbindungen wie:

Borsäure, Borsäureester, Borax;

10 Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformaldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol;

15

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 14 -

Isothiazolinone wie:

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinon, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone;

5

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd;

Thiocyanate wie:

10 Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen wie:

Benzalkoniumchlorid, Benzylidimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyldecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammonium-chlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid, 1-Hexadecyl-pyridinium-chlorid;

Iodderivate wie:

20 Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodproprylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylicarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

25

Phenole wie:

Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol, Hexachlorphen, p-Hydroxybenzoësäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 15 -

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, β -Brom- β -nitrostyrol,

5 Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichloriso-cyanursäure;

10

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyridithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

15

Methoxyacrylate oder ähnliches wie:

Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat,

(E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)acetamid,

(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat,

20 O-Methyl-2-[(3-methoximino-2-butyl)imino]oxy)o-tolyl]-2-methoximinoacetimide,

2-[[[1-(2,5-dimethylphenyl)ethylidene]amino]oxy]methyl]-.alpha.-(methoximino)-N-metyl-benzeneacetamide,

alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-

25 ethylidene]amino]oxy]methyl]-benzeneacetamide,

alpha-(methoxyimino)-2-[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-

ethylidene]amino]oxy]methyl]-benzeneaceticacid-methylester,

alpha-(methoxymethylene)-2-[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-

ethylidene]amino]oxy]methyl]-benzeneaceticacid-methylester,

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 16 -

2-[[[5-chloro-3-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]oxy]methyl]-.alpha.- (methoxyimino)-
N-methyl-benzeneacetamide,

2-[[[cyclopropyl[(4-ethoxyphenyl)imino]methyl]thio]methyl]-.alpha.-
(methoxyimino)-benzeneaceticacid-methylester,

5 alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-
3,5-dien-1-yl)-benzeneacetamide,
alpha-(methoxymethylene)-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-
1-yl)-benzeneaceticacid-methylester,

10 alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-
ethoxy]imino]methyl]-benzeneacetamide,
2-[(3,5-dichloro-2-pyridinyl)oxy]methyl]-.alpha.- (methoxyimino)-N-methyl-
benzeneacetamide,
2-[4,5-dimethyl-9-(4-morpholinyl)-2,7-dioxa-3,6-diazanona-3,5-dien-1-yl]-.alpha.-
(methoxymethylene)-benzeneaceticacid-methylester;

15

Metallseifen wie:

Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -
benzoat;

20

Metallsalze wie:

Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat,
Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

25 Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 17 -

Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

5

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie:

10 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

15 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acet-hydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazenium-dioxy)-kupfer;

20 Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

25 Azaconazole, Bromaconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]-thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisothiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzo-thiazol Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-

30

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 18 -

(hemi)-formal, N-Methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate.

- 5 Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
10 Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541,
Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap,
Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bromophos A, Bromophos
15 M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarboxim,
Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,
Chinomethionat, Cloethocarb, Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos,
Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-
methyl-ethanimidamide, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-
20 Resmethrin, Clocythrin, Cypophenothrin, Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos,
Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl,
Diafenthiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin,
DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidophos, Dicrotophos, Diflubenzuron,
25 Dimethoat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion,
Disulfoton,
Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat,
Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etriphos,

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 19 -

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb,
Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroximat,
Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron,
Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos,
5 Formethanate, Formothion, Fosmethylan Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydroprene,
Imidacloprid, Iodfenfos, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isofenphos,
Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Lama-cyhalothrin, Lufenuron,
Kadedrin
10 Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,
Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos,
Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin,
Monocrotophos, Moxicetin,
Naled, NC 184, NI 125, Nicotin, Nitenpyram,
15 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-
ethylcarbamat, Phenthroat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim,
Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb,
Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,
20 Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
Quinalphos,
Resmethrin, RH-7988, Rotenone,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tau-fluvalinate, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos,
25 Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos,
Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiafenoxy, Thiapronil, Thiodicarb, Thiofanox,
Thiazophos, Thiocyclam, Thiometon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin,
Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron,
Trimethacarb,
30 Vamidothion, XMC, Xyllylcarb, Zetamethrin;

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 20 -

Molluscizide:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide;

5 **Herbizide und Algizide**

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Aziptrotryne, Azimsulfuron,

Benazolin, Benfluralin, Benfuresate, Bensulfuron, Bensulfide, Bentazone,

10 Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Borax, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylate, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide,

Carbetamide, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloroacetic acid, Chlorotoluron,

15 Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloate, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron, CGA 248757, Clometoxyfen, Cyhalofop, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,

20 Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron, Difenoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dimethamid, Dithiopyr,

25 Dimethametryn,
Eginazine, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesate, Ethobenzanid, Ethoxyfen, ET 751, Ethametsulfuron, Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flumeturon, Fluoroglycofen, 30 Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxypyrr,

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 21 -

- Fomesafen, Fosamine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtatone, Flumioxzim,
Glyphosate, Glufosinate-ammonium
Haloxyfop, Hexazinone,
5 Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapryifop, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, KUH 911, KUH 920
Lactofen, Lenacil, Linuron, LS830556,
10 MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidide, Metam, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazole, Methoroptryne, Methylidymron, Methylisothiocyanate, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinate, Monalide, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,
Naproanilide, Napropamide, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon,
15 Natriumchlorat,
Oxadiazon, Oxyfluorfen, Orbencarb, Oryzalin, Quinchlorac, Quinmerac, Propyzamide, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyraoxyfen, Pyributicarb, Pyridate, Paraquat, Pebulate, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentanochlor, Petroleum oils, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor,
20 Primisulfuron, Prodiame, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafo, Propazine, Propham, Pyri thiobac,
Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Rimsulfuron
Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfometuron, Sulfentrazone,
25 Sulcotriione, Sulfosate,
Teeröle, TCA, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluoron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron,
30 Vernolate.

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 22 -

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

5 Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis 99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner ausgefüllt wird.

10 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

15 Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

25 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt.

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 23 -

Herstellbeispiele**Beispiel 1**

- 5 3 g (30 mmol) Hydroxyisothiazol werden in 20 ml Xylol vorgelegt, mit 20 mg p-Toluolsulfonsäure und 3,2 g (36 mmol) Acetaldehyddimethylacetal versetzt und 15 h bei 115°C gerührt.

10 Man wäscht mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und dampft ein. Der ölige Rückstand wird an Kieselgel (Ethylacetat/Toluol = 10:1) chromatographiert.

Ausbeute: 1,1 g (23 % der Theorie)

Physikalische Daten siehe Tabelle 1.

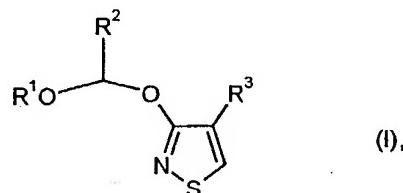
- 15 Analog wurden die in Tabelle 1 genannten Beispielverbindungen hergestellt.

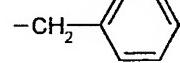
WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 24 -

Tabelle 1 3-Alkoxy-isothiazol-derivate der Formel (I)



| Beispiel-Nr. | R¹ | R² | R³ | Physikalische Konstanten |
|--------------|------------------|--|----|--|
| 1 | -CH ₃ | -CH ₃ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 1,55 (3H,d); 3,31 (3H,s); 5,75 (1H,q); 6,23 (1H,d); 8,18 (1H,d); Fp = 59°C |
| 2 | -CH ₃ | -CH ₂ OCH ₃ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 3,35 (3H,s); 3,43 (3H,s); 3,6-3,8 (2H,m); 5,79 (1H,t); 6,23 (1H,d); 8,19 (1H,d) |
| 3 | -CH ₃ | -CH ₂ -CH ₂ OCH ₃ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 2,00 (2H,dt); 3,35 (3H,s); 3,85 (2H,t); 4,43 (1H,t); 6,26 (1H,d); 8,06 (1H,d) |
| 4 | -CH ₃ | -CH ₂ -  | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 3,02-3,20 (2H,m); 3,30 (3H,s); 5,82 (1H,t); 6,17 (1H,d); 7,2-7,3 (5H,m); 8,09 (1H,d) |
| 5 | -CH ₃ | -CH ₂ CN | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 2,68 (2H,d); 3,41 (3H,s); 4,7 (1H,t); 6,59 (1H,d); 8,44 (1H,d) |

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 25 -

| Beispiel-Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | Physikalische Konstanten |
|--------------|------------------|-------------------------------------|----------------|---|
| 6 | -CH ₃ | | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 1,2 (3H,d); 1,7-2,2 (2H,m); 3,25 (3H,s); 3,30 (3H,s); 3,2-3,7 (1H,m); 5,78 (1H,m); 6,20 (1H,d); 8,14 (1H,d) |
| 7 | -CH ₃ | -CH ₂ =CH ₂ | H | El-MS (m/e) 171 M ⁺ , 71 |
| 8 | -CH ₃ | | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 3,51 (3H,s); 6,20 (1H,d); 6,72 (1H,s); 7,2-7,5 (5H,m); 8,10 (1H,s) |
| 9 | -CH ₃ | -CH ₂ -S-CH ₃ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 2,18 (3H,s); 2,79-2,95 (2H,m); 3,37 (3H,s); 5,73 (1H,t); 6,56 (1H,d); 8,16 (1H,d) |
| 10 | -CH ₃ | | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 2,67-2,93 (2H,m); 3,36 (3H,s); 3,71 (3H,s); 6,01 (1H,t); 6,22 (1H,d); 8,15 (1H,d) |
| 11 | -CH ₃ | -C ₄ H ₉ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 0,80 (3H,t); 1,1-1,3 (4H,m); 1,7-1,8 (2H,m); 3,30 (3H,s); 5,58 (1H,m); 6,22 (1H,d); 8,13 (1H,d) |
| 12 | -CH ₃ | -C ₃ H ₇ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 0,95 (3H, t); 1,3-1,5 (2H,m); 1,7-1,9 (2H,m); 3,32 (3H,s); 5,60 (1H,t); 6,22 (1H,d); 8,13 (1H,d) |

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 26 -

| Beispiel-Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | Physikalische Konstanten |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|--|
| 13 | -CH ₃ | | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 0,92 (3H,d); 1,09 (3H,d); 2,01 (1H,m); 3,30 (3H,s); 5,23 (1H,d); 6,22 (1H,d); 8,14 (1H,d) |
| 14 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 0,96 (3H,t); 1,71-1,95 (2H,m); 3,31 (3H,s); 5,53 (1H,t); 6,21 (1H,d); 8,14 (1H,d) |
| 15 | -CH ₃ | -CH ₃ | Cl | |
| 16 | -C ₃ H ₇ | -CH ₃ | H | |
| 17 | -C ₃ H ₇ | -CH ₃ | H | |
| 18 | -C ₂ H ₅ | -C ₃ H ₇ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 0,95 (3H,t); 1,18 (3H,t); 1,40 (2H,m); 1,80 (2H,m); 3,49 (2H,q); 5,69 (1H,t); 6,21 (1H,d); 8,12 (1H,d) |
| 19 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H | ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 1,17 (3H, t); 1,55 (3H,d); 3,49 (2H,q); 5,85 (1H,t); 6,20 (1H,d); 8,36 (1H,d) |

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 27 -

Anwendungsbeispiel A

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Bakterien werden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

5

Ein definierter Candy Agar wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 2 aufgeführten Testorganismen. Nach 3-tägiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die MHK bestimmt. MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Be-10 wuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben.

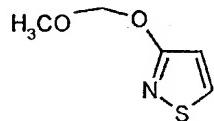
10

15

Tabelle 2 Minimale Hemmkonzentration (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

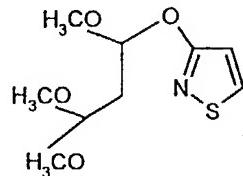
| Beispiel Nr. | 1 | 2 | 3 | Beisp. 7 aus US 3 957 808 | Beisp. 1 aus US 5 384 326 |
|-----------------------|------|------|------|------------------------------|------------------------------|
| Pseudomonas acrogmosa | < 40 | < 40 | < 40 | 100 | 100 |
| Bacillus subtilis | < 40 | < 40 | < 40 | < 40 | < 40 |

Beispiel Nr. 7 aus US 3 957 808:



20

Beispiel Nr. 1 aus US 5 384 326:



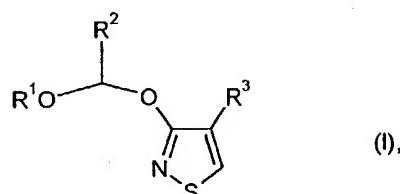
WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 28 -

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I),



in welcher

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

10

R² für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Phenyl
steht und

R³ für Wasserstoff oder Halogen steht.

15

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20

R¹ für geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (Alkoxy)-

25

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 29 -

carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl oder Aryl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano,

5

R² für geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (Alkoxy)-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl oder Aryl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano, oder

10

15

20

für Aryl steht,

25

30

welches gegebenenfalls ein- bis fünffach substituiert ist durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 30 -

und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino,
Monoalkylamino mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit
1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dialkylamino mit gleichen oder ver-
schiedenen, geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit je 1 bis
5 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy,
Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, und

R³ für Halogen oder Wasserstoff steht.

10

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

15

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8
Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis
8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl
mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein-
bis vierfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Fluor,
Chlor, Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1
bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,
Alkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis
5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Acyl
mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 5 Koh-
lenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen,
Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert
ist durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl,
gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder
Pyridyloxy, Nitro oder Cyano,

20

R² für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8
Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis

25

30

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 31 -

8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, welche jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach gleich oder verschieden substituiert sind durch Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen,
5 Alkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 fluor- und/oder Chloratomen, Acyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl, gegebenenfalls jeweils substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano, oder für
10 für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Amino, Monoalkylamino mit Alkylresten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
15 Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluor-methylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, und
20
25

R³ für Chlor, Brom oder Wasserstoff steht.

30

WO 98/42689

PCT/EP98/01434

- 32 -

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welche

R^3 für Chlor oder insbesondere für Wasserstoff steht.

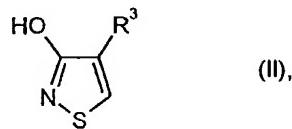
5 5. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

10 6. Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

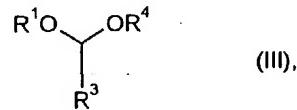
7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Bekämpfung von Mikroorganismen.

15 8. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmittern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

20 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydroxyisothiazole der allgemeinen Formel (II),



25 wobei R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, entweder mit Verbindungen der Formel (III)



WO 98/42689

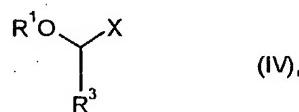
PCT/EP98/01434

- 33 -

wobei R¹ und R³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R⁴ unabhängig dieselbe Bedeutung haben kann wie R¹, gegebenenfalls in
5 Gegenwart von Katalysatoren umsetzt,

oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV),



10

wobei R¹ und R³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und X für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls in Gegenwart säurebindender Mittel umsetzt.

15

10. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die technischen Materialien mit Verbindungen der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert, versetzt oder behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 98/01434 |

| |
|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D275/03 A01N43/80 |
|---|

| |
|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC |
|---|

| |
|--------------------|
| B. FIELDS SEARCHED |
|--------------------|

| |
|---|
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) |
|---|

| |
|-----------------|
| IPC 6 C07D A01N |
|-----------------|

| |
|---|
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched |
|---|

| |
|--|
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) |
|--|

| |
|--|
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|--|

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y | US 3 957 808 A (MILLER ET AL) 18 May 1976 cited in the application see table 1 and the examples, and column 12, lines 6-15 --- | 1-10 |
| X | US 5 384 326 A (GIRONDA ET AL) 24 January 1995 cited in the application | 1-10 |
| Y | see formula 1 and example 1 | 1-10 |
| A | US 3 706 757 A (S LEWIS ET AL) 19 December 1972 see table 1, type 1 --- | 1-10 |
| A | DE 20 43 209 A (ROHM AND HAAS CO) 25 March 1971 see the whole document --- | 1-10 |
| | | -/- |

| |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. |
|--|

| |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
|--|

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|--|

| | |
|--------------|------------|
| 13 July 1998 | 20/07/1998 |
|--------------|------------|

| |
|-------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA |
|-------------------------------------|

| |
|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 |
|---|

| |
|--------------------|
| Authorized officer |
|--------------------|

| |
|------------------|
| Scruton-Evans, I |
|------------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Jonal Application No
PCT/EP 98/01434

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | US 5 508 417 A (OSEI-GYIMAH ET AL) 16 April 1996 see the whole document ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| | |
|-----------------|----------------------|
| Inte | ional Application No |
| PCT/EP 98/01434 | |

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|--|------------------|
| US 3957808 | A | 18-05-1976 | US | 4053479 A | | 11-10-1977 |
| US 5384326 | A | 24-01-1995 | CA | 2082107 A | | 13-05-1993 |
| | | | EP | 0542468 A | | 19-05-1993 |
| | | | JP | 5247012 A | | 24-09-1993 |
| | | | MX | 9206351 A | | 01-05-1993 |
| US 3706757 | A | 19-12-1972 | US | 3835150 A | | 10-09-1974 |
| DE 2043209 | A | 25-03-1971 | CA | 941828 A | | 12-02-1974 |
| | | | FR | 2060868 A | | 18-06-1971 |
| | | | GB | 1325364 A | | 01-08-1973 |
| | | | US | 3887352 A | | 03-06-1975 |
| US 5508417 | A | 16-04-1996 | | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01434

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D275/03 A01N43/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | US 3 957 808 A (MILLER ET AL) 18.Mai 1976 in der Anmeldung erwähnt Siehe Table 1 und die Beispielen, und Spalte 12, Zeilen 6-15 | 1-10 |
| X | US 5 384 326 A (GIRONDA ET AL) 24.Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt | 1-10 |
| Y | Siehe Formel 1 und Beispiel 1 | 1-10 |
| A | US 3 706 757 A (S LEWIS ET AL) 19.Dezember 1972 siehe Table 1, Type 1 | 1-10 |
| A | DE 20 43 209 A (ROHM AND HAAS CO) 25.März 1971 siehe das ganze Dokument | 1-10 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

13.Juli 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scruton-Evans, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInte nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01434

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 5 508 417 A (OSEI-GYIMAH ET AL) 16.April 1996 siehe das ganze Dokument ----- | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01434

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung | |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|--|
| US 3957808 A | 18-05-1976 | US | 4053479 A | 11-10-1977 | |
| US 5384326 A | 24-01-1995 | CA | 2082107 A | 13-05-1993 | |
| | | EP | 0542468 A | 19-05-1993 | |
| | | JP | 5247012 A | 24-09-1993 | |
| | | MX | 9206351 A | 01-05-1993 | |
| US 3706757 A | 19-12-1972 | US | 3835150 A | 10-09-1974 | |
| DE 2043209 A | 25-03-1971 | CA | 941828 A | 12-02-1974 | |
| | | FR | 2060868 A | 18-06-1971 | |
| | | GB | 1325364 A | 01-08-1973 | |
| | | US | 3887352 A | 03-06-1975 | |
| US 5508417 A | 16-04-1996 | KEINE | | | |